

Rec'd PCT/PTO 23 DEC 2004

REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

PCT/JP 03/08272

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

30.06.03

10151929

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月 1日

出願番号  
Application Number: 特願 2002-192750

[ST. 10/C]: [JP 2002-192750]

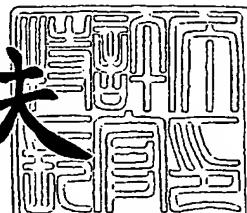
出願人  
Applicant(s): JFE エンジニアリング株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2003-3060985

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2002-00446  
【提出日】 平成14年 7月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 31/02  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1番 2号 日本鋼管株式会社内  
【氏名】 西 泰彦  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004123  
【氏名又は名称】 日本鋼管株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100061273  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 佐々木 宗治  
【電話番号】 03(3580)1936  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100085198  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小林 久夫  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100105898  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石川 壽彦  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100060737  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 木村 三朗

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100070563

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大村 昇

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008626

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブからなるテープ状物質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アーク放電法で生成されたカーボンナノチューブからなるテープ状物質であって、

該テープ状物質は、カーボンナノチューブが膜状に、任意の長さに密集されて、可撓性を有するテープ状に合成されてなることを特徴とするカーボンナノチューブからなるテープ状物質。

【請求項2】 2つの炭素材料の間にアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極に中空電極を用いるとともに、陰極電極に平板もしくは円柱状の炭素材料からなる電極を用い、

中空電極の内部からアーク放電部に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、両電極の相対位置を連続的に移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させ、カーボンナノチューブからなる可撓性を有するテープ状の生成物を合成することを特徴とするカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法。

【請求項3】 2つの炭素材料の間にアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、

陽極電極に中空電極を用いるとともに、陰極電極に平板もしくは円柱状の炭素材料からなる電極を用い、

中空電極の内部からアーク放電部に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを触媒となる金属粉末と共に吹付けながら、両電極の相対位置を連続的に移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させ、カーボンナノチューブからなる可撓性を有するテープ状の生成物を合成することを特徴とするカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、多層あるいは単層の高純度カーボンナノチューブからなるテープ状物質と、このテープ状物質を、密閉容器等を用いずに、大気圧下・大気雰囲気中にて製造する方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

カーボンナノチューブ (CNT) は、2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより得られるもので、炭素原子が6角形に規則正しく並んだグラフェンシートが円筒形に丸まったものがカーボンナノチューブ (CNT) であり、グラフェンシートの筒が一重のものが単層カーボンナノチューブ (SWCNT) で、その直径は1～数nmである。また、グラフェンシートの筒が同心状に何重も重なっているものが多層カーボンナノチューブ (MWCNT) で、その直径は数nm～数十nmである。単層カーボンナノチューブは、従来は触媒金属を含有したカーボン電極を用いるかもしくは触媒金属を陽極電極に埋め込んで、アーク放電することによって合成している。なお、ここでいう炭素材料とは、炭素を主成分とする非晶質または黒鉛質の導電性材料である（以下同じ）。

**【0003】**

いずれにせよ、従来より2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブ (CNT) を合成する技術が種々提案されている。例えば特開平6-280116号公報（以下、第1従来例という）には、密閉容器内にヘリウムまたはアルゴンを満たし、密閉容器内の圧力を200Torr以上としてカーボン直流アーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを製造する技術が示されている。

**【0004】**

また、特開平6-157016号公報（以下、第2従来例という）には、密閉容器内を加熱するとともに、その温度を制御した中で炭素棒からなる放電電極間によりアーク放電を行うことによって、アスペクト比（長さ／直径比）のそろったカーボンナノチューブを製造する技術が示されている。

**【0005】**

また、特開平7-216660号公報（以下、第3従来例という）には、不活性ガスで満たされた密閉容器内に水平方向に配置された対向する電極間でアーク放電を行うとともに、電極を相対的にかつ連続的または間欠的に回転又は往復移動させることによってカーボンナノチューブを製造する技術が示されている。

### 【0006】

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、カーボンナノチューブは、アーク放電が行われている部分の陰極側のカーボン電極に堆積する炭素原子からなる物質内的一部分に生成される。しかしながら、前記第1乃至第3従来例のカーボンナノチューブの製造方法によれば、生成物中にカーボンナノチューブ以外の黒鉛、非晶質カーボンなどが混在するのを避けられず、カーボンナノチューブそのものの割合は低いものであった。

### 【0007】

すなわち、一般のアーク放電では、その陰極点は電子放出能の高い個所に選択的に発生する。しかし陰極点がしばらく発生するとその個所の電子放出能が弱まるため、より電子放出能の高い別の個所に陰極点が移動する。このように一般のアーク放電では、陰極点が激しく不規則に移動しながらアーク放電が行われる。さらに、場合によっては、陰極点が陽極対向位置から大きくずれ、電源の負荷電圧容量を上回り、アークが消弧してしまうこともある。このように、陰極点が激しく不規則に移動するアーク放電では、陰極のある一点を見た場合、その温度および炭素蒸気密度などの化学的因子が時間的に大きく変動することになる。このため、ある期間はカーボンナノチューブが合成されやすい条件となるが、別の期間ではカーボンナノチューブが合成されにくい条件となるか、カーボンナノチューブが分解されやすい条件となり、結果として不純物を多く含むカーボンナノチューブが陰極点発生位置全体に合成されることになる。ここで、カーボンナノチューブが分解とは、カーボンナノチューブの生成機構自体が未だ不明な点が多く、断定できないが、ある温度範囲では、炭素がカーボンナノチューブの構造でいるより、グラファイトやアモルファスカーボンの形でいる方が安定な場合、カーボンナノチューブがグラファイトやアモルファスカーボンに構造変化を起こす現象や、かなりの高温下では、生成したカーボンナノチューブを構成している炭素

原子の一郡（クラスター）が放出されて、カーボンナノチューブが崩壊していく現象をいう。なお、カーボンナノチューブの生成過程自体も高温で行われるので、この生成過程においても前記のようなクラスター放出が起きているものと考えられるが、カーボンナノチューブの生成に最適な温度では、カーボンナノチューブの生成速度が崩壊速度（クラスター放出速度）を上回り、カーボンナノチューブが合成されるものと推察される。

#### 【0008】

したがって、従来は、アークの安定とカーボンナノチューブの合成割合を増加させるために、前記第1乃至第3従来例のようにアーク放電装置を密閉容器内に設け、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内の温度を適正に選定・制御する手法が取られていた。

#### 【0009】

しかしながら、密閉容器内の雰囲気ガス種および圧力や密閉容器内温度の調整のみでは、アークの陰極点を完全に固定することは難しく、依然として多くの不純物とカーボンナノチューブの混合体である陰極堆積物としてしか回収することができなかった。そのため、結果的にカーボンナノチューブの収率が低下するとともに、カーボンナノチューブの純度を高めるために複雑な精製作業を行わなければならず、カーボンナノチューブの製造コストを増加させる原因となっていた。さらに、装置が大型化し、設備費用がかさむとともに、アーク放電によるカーボンナノチューブの大量合成を難しいものとしていた。

#### 【0010】

さらに、アーク放電により合成されたカーボンナノチューブは、一般には熱分解法で合成されたカーボンナノチューブに比べ結晶性がよく高品質であるが、アークの温度が高いために、このアーク法を用いてシリコン等の基板上に直接膜状のカーボンナノチューブを合成することができず、熱分解法を用いるか、アーク法で作られた粉末状のカーボンナノチューブを薄く広げ、何らかの方法で貼り付ける必要があった。しかし、熱分解法では高品質のカーボンナノチューブは得られないし、従来のアーク放電法で作られた粉末状のカーボンナノチューブを用いの場合には、膜上のカーボンナノチューブの分布にムラができる等の問題があった。

## 【0011】

本発明の技術的課題は、カーボンナノチューブからなる均一かつ高密度のテープ状物質を得ること、及びこのテープ状物質を、密閉容器等を用いずに、大気圧下・大気雰囲気中にてアーク放電法で容易に生成できるようにすることにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質は、下記の構成からなるものである。すなわち、アーク放電法で生成されたカーボンナノチューブからなるテープ状物質であって、該テープ状物質は、カーボンナノチューブが膜状に、任意の長さに密集されて、可撓性を有するテープ状に合成されるものである。

## 【0013】

また、このカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法は、請求項2のように、2つの炭素材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極 (Hollow electrode) を用いるとともに、陰極電極に平板もしくは円柱状の炭素材料からなる電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けて例えばアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、両電極の相対位置を連続的に移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させ、カーボンナノチューブからなる可撓性を有するテープ状の生成物を合成することを特徴としている。

## 【0014】

この請求項2の発明のように、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けると、ガスの電離度が高くなつてガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、不活性ガスを含むガスと接している中空電極内部表面が安定した陽極点を形成せしめるものと考えられる。このため、アーク発生経路が拘束され、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される

。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブの合成物を製造することができる。しかし、常に同一場所にて放電を行うと、徐々に単位時間当りのカーボンナノチューブの合成量が低下してくる。これは、合成された多層カーボンナノチューブが長時間アークに曝されるため、多層カーボンナノチューブの合成過程と分解過程が同時に進行してくるためであると考えられる。そこで、両電極の相対位置を連続的に移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当りの多層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができる。また、移動合成することにより、合成直後の陰極堆積物が高温で大気と触れ合うため、結晶的構造欠陥の多い不純物である黒鉛や非晶質カーボンが優先的に酸化・燃焼し、カーボンナノチューブから成るテープ状の生成物を合成することができる。さらに、不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、多層カーボンナノチューブの回収がいたって容易となる。そして、このようにして回収されたカーボンナノチューブからなるテープ状物質は、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の多層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。

#### 【0015】

また、このカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法は、請求項3のように、2つの炭素材料の間にアーケ放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極（Hollow electrode）を用いるとともに、陰極電極に平板もしくは円柱状の炭素材料からなる電極を用い、中空電極の内部からアーケ放電部に向けて例えばアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを触媒となる金属粉末と共に吹付けながら、両電極の相対位置を連続的に移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させ、カーボンナノチューブからなる可撓性を有するテープ状の生成物を合成することを特徴としている。

## 【0016】

この請求項3の発明のように、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末と共に吹付けると、ガスの電離度が高くなつてガス噴出経路にアークが発生しやすい条件が形成される。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成される。これによりアーク発生経路が拘束されて、陰極電極上のアークの陰極点の不規則な移動が防止される。そしてこの固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができる。ここまで前記請求項2の発明と同様である。しかし、請求項2の発明ではカーボン電極のみでのアーク放電となっているため、多層のカーボンナノチューブのみしか合成できないのに対し、この請求項3の発明では中空電極の内部からアーク放電部に向けて吹付ける不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスと共に、触媒となる金属粉末を吹付けているため、金属粉末が核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブの合成物を製造することができる。そして、両電極の相対位置を連続的に移動させ、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させることにより、適正な移動速度においては常に単位時間当たりの単層カーボンナノチューブの合成量を最大にすることができます。また、移動合成することにより、合成直後の陰極堆積物が高温で大気と触れ合うため、結晶的構造欠陥の多い不純物である黒鉛や非晶質カーボンが優先的に酸化・燃焼し、カーボンナノチューブから成るテープ状の生成物を合成することができる。さらに、不純物である黒鉛や非晶質カーボンの塊とカーボンナノチューブとの熱膨張率の相違により、その冷却過程において、カーボンナノチューブがテープ状に剥離現象を起こし、単層カーボンナノチューブの回収がいたつて容易となる。そして、このようにして回収されたカーボンナノチューブからなるテープ状物質は、あらゆる基板上に簡単に貼り付けることが可能となる。つまり均一かつ高密度の単層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができる。なお、ガスと共にアーク放電部に向け吹付けられる金属粉末の粒子はできる限り細粒化することが好ましい。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

## 実施形態 1.

以下、図示実施形態により本発明のカーボンナノチューブからなるテープ状物質およびその製造方法について説明する。

## 【0018】

図8は大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーク放電状況（一般放電）を模式的に示した図で、陽極1に棒状の炭素材料を、陰極2に平板状の炭素材料を用いている。図8のように大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では、アークの発生する位置は大きく動き回り、陰極点の位置も陰極板（平板状炭素材料2）上で激しく不規則に移動する（図8では時間の異なる2つのアーク3a, 3bを重ねて図示している）。4は陰極ジェットであり、陰極の炭素が蒸発し、一部の炭素原子が電離を起こしている部分である。このようなアークの激しく不規則な移動は、大気圧下、アルゴンガス雰囲気中では特に顕著であるが、低圧力下のヘリウムガスや水素ガス雰囲気中でも、同様な動きが観察された。

## 【0019】

図9は前記図5の一般放電によりアークを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真であり、（a）は陰極点の中心部とその周辺部を示すSEM写真、（b）は陰極点中心部の拡大SEM写真、（c）は陰極点周辺部の拡大SEM写真である。これらのSEM写真から明らかのように、陰極点の中心部はカーボンナノチューブが密集して生成されているのに対し、陰極点の周辺部においては、非晶質カーボン（アモルファスカーボン）の塊が堆積しているのみである。つまり、アークの陰極点ではカーボンナノチューブが合成される条件が整っているのに対し、その周辺部は、カーボンナノチューブが合成されない条件となっていることが分かる。これらの結果から、陰極点が激しく不規則に移動する一般のアーク放電形態では、陰極電極上でカーボンナノチューブが合成される条件とカーボンナノチューブが合成されない条件が交互に繰り返されるために、非晶質カーボン等の不純物を多く含んだ陰極堆積物しか回収できないものと考えられる。

## 【0020】

そこで、図6のように炭素材料からなる陽極として軸心部に孔11aを有する中空電極11を用い、大気圧下、空気雰囲気中にて中空電極11内部の孔11aからアーカ3に向けて少量のアルゴンガスを送給したところ、アーカ3がガス流経路に沿って発生し、その陰極点も常にガス噴出口に対向する位置に発生するアーカ形態となることが分かった。これは、アーカ放電による高温下で、アルゴンガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなつたためにアルゴンガス流経路に沿ってアーカが発生するためであると考えられる。また、中空電極内面は不活性ガスと接しているため、陽極点が安定して形成しやすくなるためであると考えられる。この中空電極11による静止アーカ放電で得られた陰極堆積物を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、その中心部である陰極点位置では、長時間アーカにおいても高純度のカーボンナノチューブが合成されていることが判明した。中空電極11による静止アーカ放電では、前述の図8で説明したような陰極ジェットは観察されず、陰極2から発生した炭素蒸気はアーカ柱と重なる位置に噴出しているものと考えられ、アーカ中での炭素原子の濃度を上昇させることによって、カーボンナノチューブの合成効率をも向上させているものと推察された。

### 【0021】

なお、中空電極11内部の孔11aから送給するガスは、純アルゴンもしくは20%程度の水素ガスやヘリウムガスを混入したアルゴンガスを用いてもアーカ形態に大きな変化は見られなかった。適正ガス流量は、中空電極11の孔11aの断面積に影響され、孔11aの断面積1mm<sup>2</sup>当たり10～400ml/分が適正であった。

### 【0022】

次に、中空電極11を移動させながらアーカ放電を行った場合、図1に示すようにアーカ3の中心部(陰極点)3aが通過した陰極電極上にテープ状の物質が生成され、これらが自然剥離する現象が認められた。このテープ状物質を走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)観察したところ高純度のカーボンナノチューブの集合体で構成されていることが判明した。このテープ状物質すなわち高純度カーボンナノチューブテープ(以下、高純度CNTテープ

という) 3 1 の生成機構 (生成メカニズム) は、図 2 のようであると考えられる。

### 【0023】

すなわち、アーク 3 の中心部 (陰極点) 3 a でカーボンナノチューブが合成される機構 (メカニズム) は、静止アークの場合と同様であるが、移動アークの場合は、アーク周辺部 3 b でアモルファスカーボン 3 2 が生成されるため、アーク 3 が移動した部分の生成物断面は図 2 上段に示すように、カーボンナノチューブの集合体がアモルファスカーボン 3 2 で挟まれた形となる。しかし、アーク 3 が過ぎ去った後、高温の状態で大気と触れ合うため、結晶的構造欠陥の多いアモルファスカーボン 3 2 が優先的に酸化・燃焼し、一部が焼失する (図 2 中段)。さらに、その後の陰極電極 2 の冷却過程にて、非晶質カーボンの層と高純度カーボンナノチューブ集合体との熱膨張率の相違により、高純度のカーボンナノチューブがテープ状に剥離する現象を起こす (図 2 下段) ものと考えられる。このように、中空電極 1 1 の移動アーク放電により、効率的に高純度のカーボンナノチューブを合成できるとともに、いたって容易にテープ状の高純度カーボンナノチューブの集合体を回収できる。

### 【0024】

#### 実施例

陽極電極として、外径 3 6 mm、内径 1 0 mm の中空電極を用い、大気圧下、大気雰囲気中にて中空電極内部の孔からアークに向けて 3 % の水素を含むアルゴンガスを 1 0 リットル/分の流量送給しながら電流 5 0 0 A、電圧 3 5 V (アーク長約 5 mm) にて 1 分間アーク放電を行った。

### 【0025】

図 7 (a) (b) はこの中空電極による 1 分間の静止アーク放電で得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。この SEM 写真からも明らかかなように、陰極堆積物の中心部に高純度の多層カーボンナノチューブが合成されていることが分かる。この 1 分間の静止アーク放電により数 1 0 mg の高純度の多層カーボンナノチューブが得られた。

### 【0026】

次に、図3に高純度CNTテープ31Aの合成方法を示す。陽極電極として、外径10mm、内径4mmの中空炭素電極11を用い、陰極電極として直径35mmの円柱状炭素電極2Aを用いた。陰極電極を回転させるとともに、中空炭素電極11を陰極電極の軸方向に直線的に移動させて、陰極電極上に螺旋を描く形で陰極点を移動させた。陰極電極の回転速度は1.5回転/分であり、中空炭素電極（陽極電極）11の移動速度は、35mm/分である。また、アーク放電は、大気圧下、大気雰囲気中で行い、中空電極内から送給したガスには純アルゴンガスを用い、流量は1リットル/分とした。放電条件は、電流100A、電圧20V（アーク長約1mm）である。アーク放電後、陰極電極上で陰極点が移動した螺旋状の位置に、幅2～3mm程度、厚さ100ミクロン程度のテープ状の高純度CNTが合成された。このCNTテープの幅および厚さは、電極の形状、サイズおよび合成条件により変化させることが可能である。図4（a）（b）に合成された高純度CNTテープのSEM写真を示す。テープ表面には1ミクロン程度の球状の非晶質カーボンが取り付いているが、内部は高純度のカーボンナノチューブの集合体で構成されている。この程度の量の非晶質カーボンは酸化雰囲気中の熱処理により容易に除去が可能である。

### 【0027】

#### 実施形態2.

図5は本発明の第2の実施形態に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法の説明図であり、図中、前述の第1実施形態の図1に相当する部分には同一符号を付してある。

### 【0028】

本実施形態に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法は、炭素材料からなる陽極として前述の第1実施形態の陽極と同様の軸心部に孔11aを有する中空電極11を用いるとともに、触媒となる金属粉末21を収容した触媒混入容器22内と中空電極11の孔11aとを接続し、大気圧下、空気雰囲気中にて、触媒混入容器22を介して中空電極11内部の孔11aからアーク3に向けて少量のアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるとともに、このガス流に乗せて触媒金属粉末21を注入し、更に中空

電極 11 を陰極炭素電極 2 に対し相対移動させながらアーク放電を行うようにした点に特徴を有している。

### 【0029】

なお、本実施形態において使用される金属粉末の種類は、触媒機能のあるものなら何でも良いが、具体的には Fe 、 Ni 、 Co 等の単体および混合体である。

### 【0030】

本実施形態においても中空電極 11 内部の孔 11a からアーク 3 に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けているので、アーク放電による高温下で、不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスの電離度が上がり、導電性が周辺部に比し大きくなる。また、中空電極内面に陽極点が安定して形成されるため、ガス流経路に沿ってアークが発生する拘束されたアーク形態となる。また、ガス流に乗せて触媒金属粉末 21 を注入しているので、金属粉末が核となり、そこから単層のカーボンナノチューブが成長していく。つまり、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができる。そして、中空電極 11 を移動させながらアーク放電を行うことで、前記図 1 で説明したものと同様にアーク 3 の中心部（陰極点）が通過した陰極電極上に高純度の単層カーボンナノチューブからなるテープ状の物質 31 を生成することができた。

### 【0031】

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、陽極電極に中空電極を用い、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けるようにしたので、アーク発生経路を拘束できて、陰極点の不規則な移動を防止することができた。その結果、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）でカーボンナノチューブを優先的に合成することができ、この固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の多層カーボンナノチューブの合成物を製造することができた。また、両電極の相対位置を連続的に移動させるようにしたので、高純度の多層カーボンナノチューブから成るテープ状の生成物を合成することができ、この均一かつ高密度の多層カーボン

ナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができた。

### 【0032】

また、中空電極の内部からアーク放電部に向けてアルゴンガス等の不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを、触媒となる金属粉末と共に吹付けるようにしたので、アーク発生経路を拘束できて、陰極点の不規則な移動を防止することができるとともに、金属粉末が核となり、そこから単層のカーボンナノチューブを成長させることができるとともに、固定された陰極点の発生位置（アークの中心部）で高純度の単層カーボンナノチューブの合成物を製造することができた。また、両電極の相対位置を連続的に移動させるようにしたので、高純度の単層カーボンナノチューブから成るテープ状の生成物を合成することができ、この均一かつ高密度の単層カーボンナノチューブを基板上に簡単に貼り付けることができた。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法の基本原理の説明図である。

#### 【図2】

カーボンナノチューブテープの生成メカニズムの説明図である。

#### 【図3】

第1の実施形態に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

#### 【図4】

カーボンナノチューブテープの走査型電子顕微鏡（S E M）写真である。

#### 【図5】

本発明の第2の実施形態に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法による炭素材料電極相互のアーク放電状況を模式的に示す図である。

#### 【図6】

本発明に係るカーボンナノチューブからなるテープ状物質の製造方法の基本原理の説明図である。

**【図7】**

本発明の製造方法により得られた陰極堆積物の中心部の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

**【図8】**

大気圧下、アルゴンガス雰囲気中での炭素材料電極相互のアーク放電状況（一般放電）を模式的に示す図である。

**【図9】**

一般放電によりアークを短時間発生させた場合の陰極点を観察した結果を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

**【符号の説明】**

2 陰極電極

2 A 円柱状炭素電極（陰極電極）

3 アーク

1 1 中空電極（陽極電極）

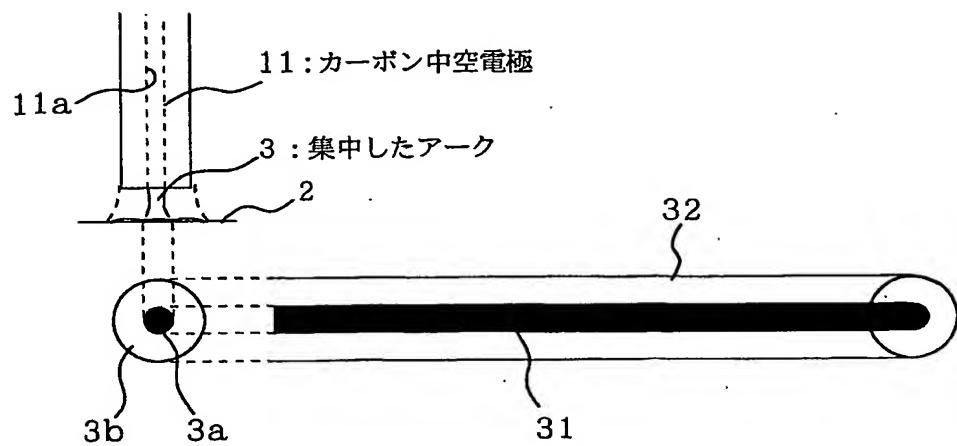
1 1 a 孔（中空電極の内部）

2 1 触媒金属粉末

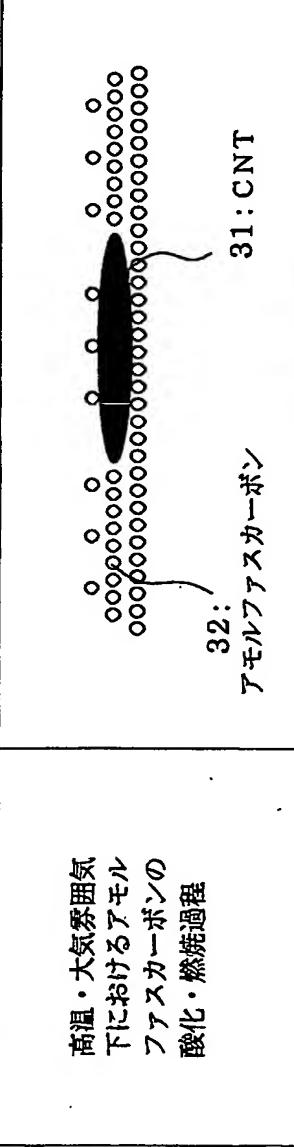
3 1, 3 1 A カーボンナノチューブテープ

【書類名】 図面

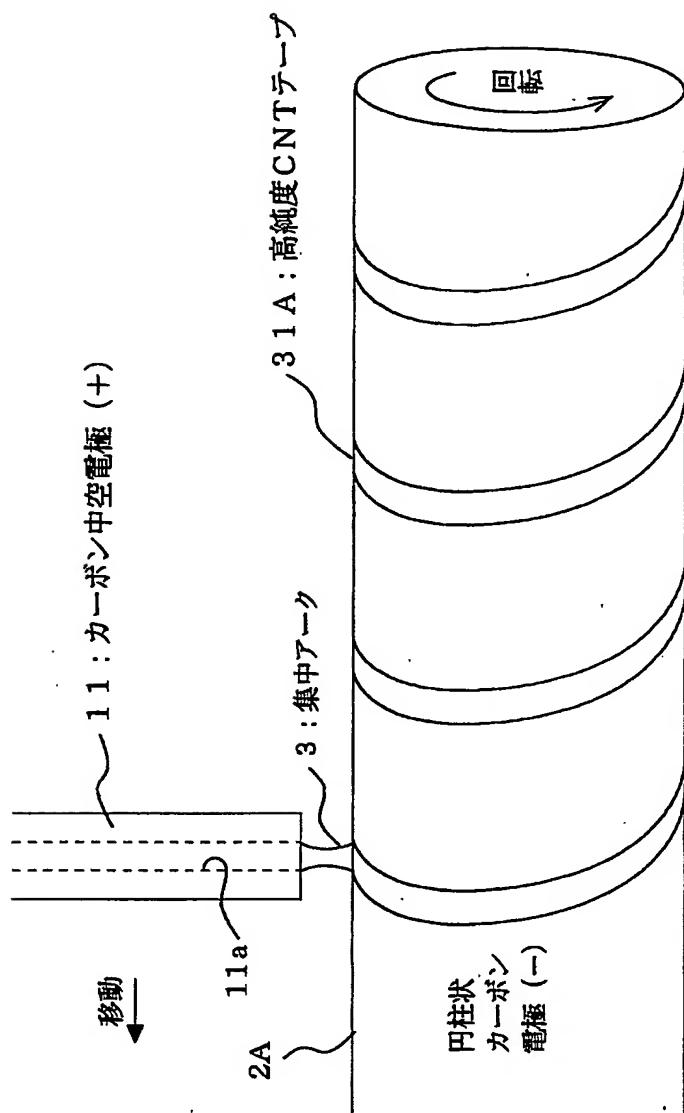
【図1】



【図2】

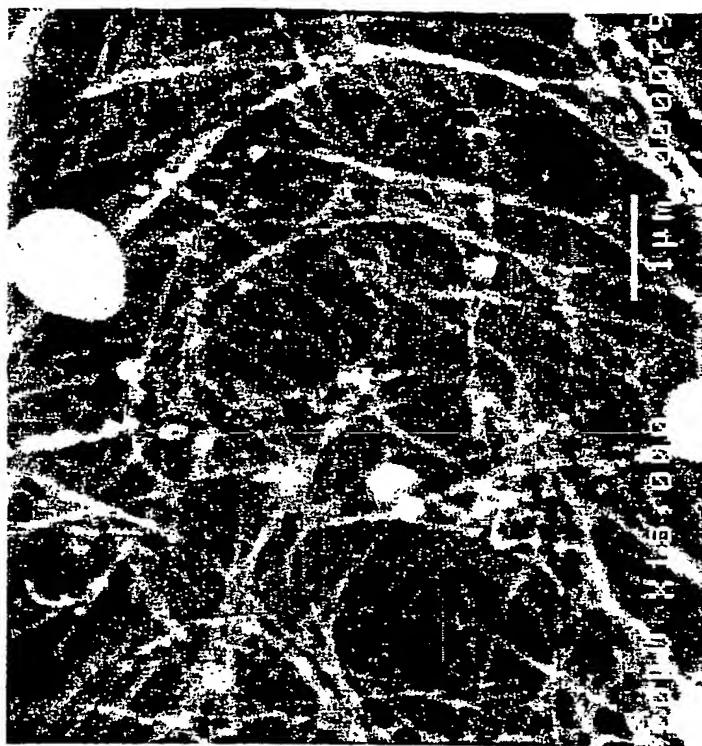
<p>移動放電プロセスによるCNT含有堆積層の形成過程</p> <p>32: アモルファスカーボン</p>	
<p>高温・大気圧環境下におけるアモルファスカーボンの酸化・燃焼過程</p> <p>32: アモルファスカーボン</p>	
<p>冷却過程の熱歪によるCNTテープの剥離過程</p> <p>32: アモルファスカーボン</p>	

【図3】

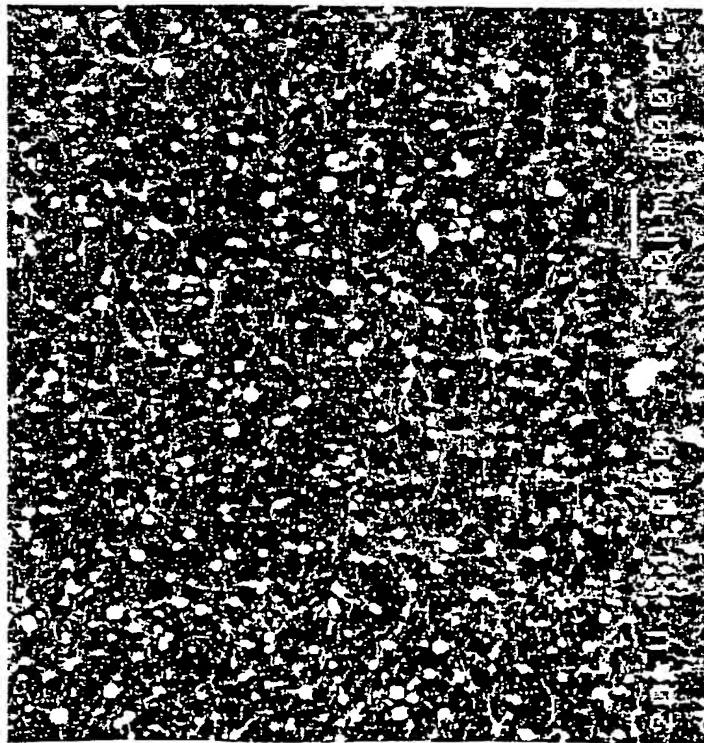


【図4】

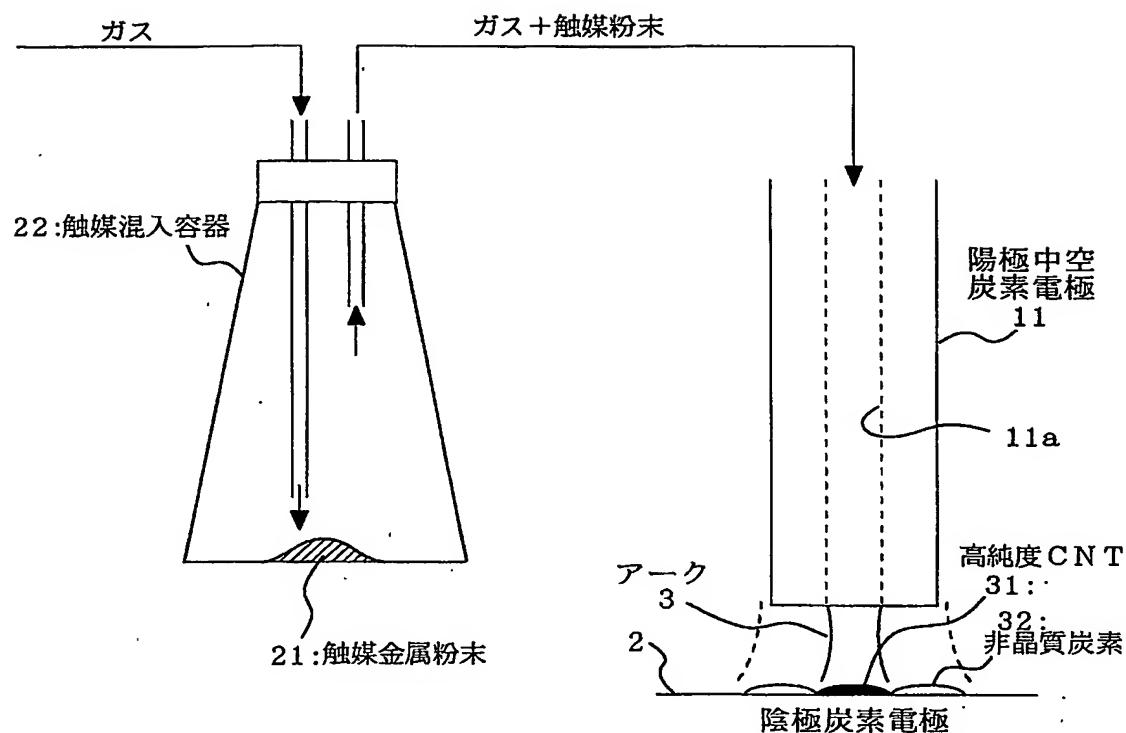
(b)



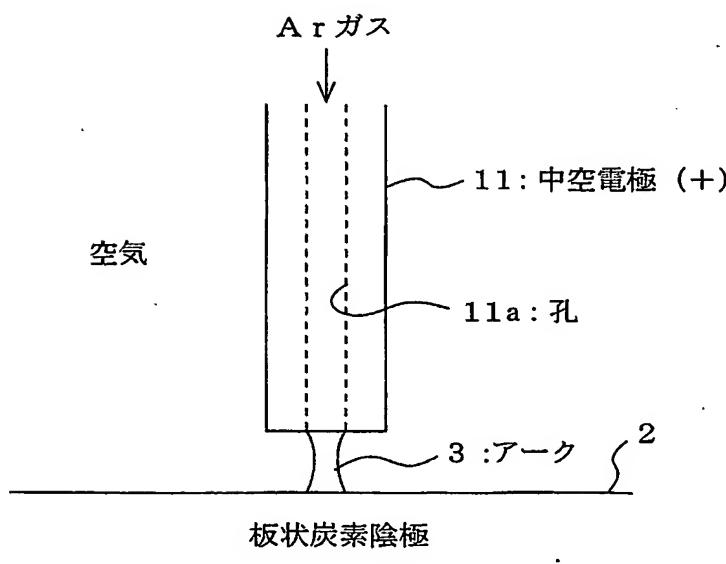
(a)



【図5】



【図6】

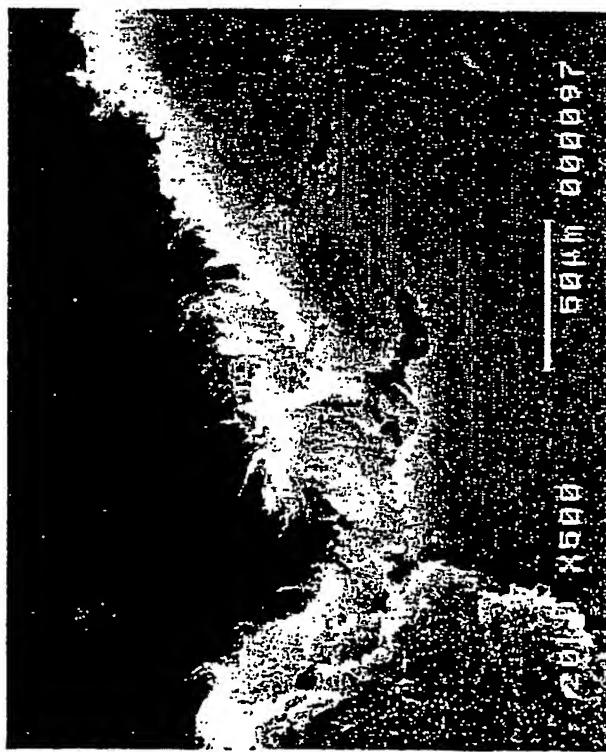


【図7】

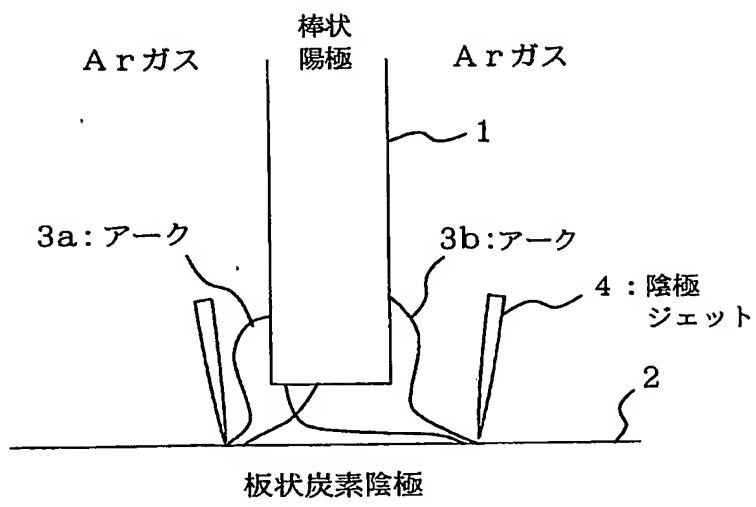
(b)



(a)



【図8】



【図9】

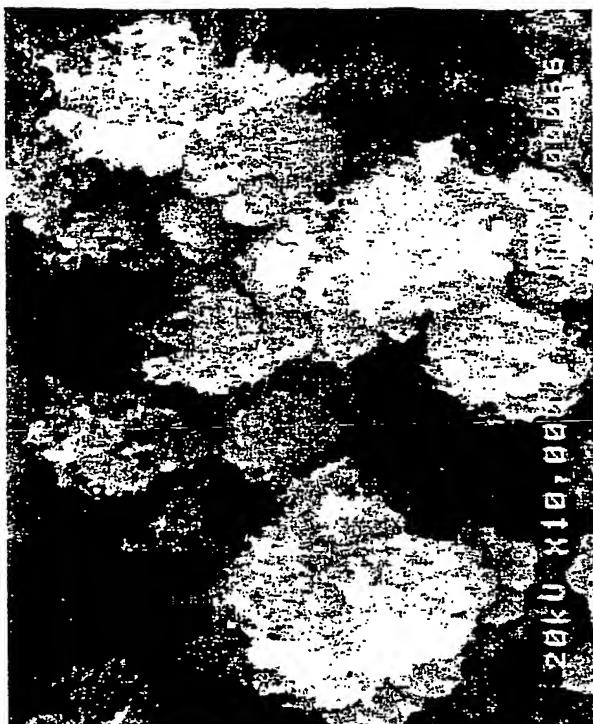
(a)



(b)



(c)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブからなる均一かつ高密度のテープ状物質を得ること、及びこのテープ状物質を、密閉容器等を用いずに、大気圧下・大気雰囲気中にてアーク放電法で容易に生成できること。

【解決手段】 2つの炭素系材料の間にてアーク放電を行うことにより、カーボンナノチューブを合成する際に、陽極電極に中空電極11を用いるとともに、陰極電極に平板もしくは円柱状の炭素系材料からなる電極2を用い、中空電極の内部11aからアーク放電部3に向けて不活性ガスもしくは不活性ガスを含む混合ガスを吹付けながら、両電極11, 2の相対位置を連続的に移動させることにより、アークの陰極点を陰極材料上で連続的に移動させ、カーボンナノチューブからなる可撓性を有するテープ状の生成物31を合成する。

【選択図】 図1

特願2002-192750

出願人履歴情報

識別番号

[000004123]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月10日

新規登録

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

日本鋼管株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年 4月 1日

名称変更

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

JFEエンジニアリング株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**